# Ueber das β-Dichinolylin.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

**Henri van Loo**
aus Gent.

---

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

# Ueber das $\beta$-Dichinolylin.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

**Henri van Loo**
aus Gent.

---

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0128

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocent Dr. Otto Fischer, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so reichlich ertheilten Rat und Beistand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf der Arbeit verfolgte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

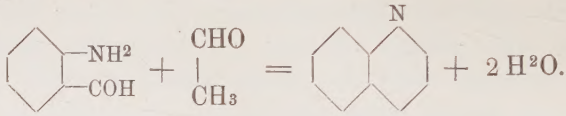
# Einleitung.

Wie zahlreiche Untersuchungen über die in vielen offizinellen und giftigen Pflanzen vorkommenden organischen Basen beweisen, steht eine grosse Anzahl derselben in naher Beziehung zu den Basen der Pyridin- und Chinolin-Reihe. Diese Basen entstehen bekanntlich durch Destillation der Steinkohlen, der Knochen und vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ferner durch Destillation des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins, Nicotins, Brucins etc. mit Alkalien. Durch Oxydation liefern viele dieser Alkaloide Pyridincarbonsäuren, welche durch Destillation mit Kalk leicht in Pyridin übergeführt werden können. Aus der genannten Thatsache geht hervor, dass eine grosse Anzahl dieser Pflanzenbasen Derivate des Pyridins sind, dass also das Pyridin als Muttersubstanz der Alkaloide aufzufassen ist, und ist es daher wohl begreiflich, dass man sich vor Allem dem Studium und der Erforschung der Stammsubstanzen, dem Pyridin und Chinolin zugewandt hat.

Die Synthesen einiger Basen dieser Reihe, wie die des Pyridins, Picolins, Collidins waren nicht dazu angethan, die Constitution dieser den Alkaloiden zu Grunde liegenden Substanzen aufzuklären, und erst in Folge der von Baeyer ausgeführten Synthese des Chinolins konnte man einen Schluss auf dieselbe ziehen. Hydrocarbostyril, das innere Anhydrid der Orthoamidohydrozimmtsäure, liefert bei der Einwirkung

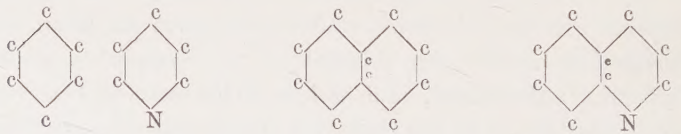
von Phosphorpentachlorid unter gleichzeitiger Substitution zweier Wasserstoffatome durch Chlor einen schwach basischen Körper, das Dichlorchinolin, welches bei der Reduktion mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig in Chinolin übergeht.

Eine weitere Stütze erhielt diese Anschauung durch die glatte Synthese von P. Friedländer[1]). Es gelang demselben durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetaldehyd und Natronlauge Chinolin zu erhalten:




Das Chinolin liefert bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure, deren beide Carboxylgruppen sich zu einander in der Ortho-Stellung befinden. Durch Destillation dieser Pyridindicarbonsäure mit Kalk lässt sich Pyridin leicht gewinnen. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Phtalsäure, und damit ist auch die Hypothese über die Constitution des Chinolins und Pyridins, welche Körner vor etwa 15 Jahren aussprach, sehr wahrscheinlich geworden.

Nach dieser ist die Lagerung der Körper der Pyridin- und Chinolin-Reihe ganz analog jener der aromatischen Verbindungen, und speziell das Pyridin als Benzol, das Chinolin als Naphtalin anzusehen, worin eine CH-Gruppe durch ein Atom Stickstoff ersetzt ist:




1) Berl. Ber. XVI, 1833.

Als Darstellungsmethode konnten jedoch alle diese Reaktionen schon aus ökonomischen Gründen nicht in Betracht kommen, und war es deshalb von der grössten Wichtigkeit für das nähere Studium des Chinolins und seiner Derivate, als es Skraup gelang, dasselbe mit geringem Aufwand von Geld und Mühe herzustellen.

Zur Auffindung dieses Verfahrens gab den Anstoss die bekannte Untersuchung von Graebe über das Alizarinblau, nach welcher letzterer Körper aus Nitroalizarin mit Glycerin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$C^{14}H^{7}O^{4}NO^{2} + C^{3}H^{8}O^{3} = C^{17}H^{9}O^{4}N + 3H^{2}O + O^{2}$$

entsteht.

Graebe stellte damals die Annahme auf, dass das Alizarinblau, sowie das ihm zu Grunde liegende Anthrachinolin ein dem Chinolin verwandter Körper sei; war diese Auffassung richtig, so sollte unter ähnlichen Bedingungen aus Nitrobenzol Chinolin entstehen, aus substituirten Nitrobenzolen Chinolinderivate. In der That zeigten die angestellten Versuche, dass unter den angedeuteten Verhältnissen die Reaktionen im erwünschten Sinne verlaufen.

Seit der Skraup'schen Synthese[1]) vermehrte sich die Zahl der Abkömmlinge des Chinolins ungeheuer, da sie bekanntlich einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist. Dieselbe Methode liefert Derivate des Chinolins mit den substituirten Gruppen im Bezolkern, und werden dieselben durch Einwirkung von Nitro- und Amido-Benzolen, Nitro- und Amido-Naphtalinen etc. erhalten. Es seien hier nur erwähnt die aus Nitro- und Amido-Benzoesäure dargestellte Chinolincarbonsäure, aus Nitro- und Amido-Toluolen Toluchinoline,

1) Monathefte 2. 5139.

aus Nitro- und Amido-Phenolen Oxychinoline, aus Dinitro- und Diamido-Benzolen Phenanthroline.

Man kennt nun eine Menge von Chinolinderivaten, welche aus mehreren Pyridinkernen, weitere, welche aus Pyridin- und Benzol-Kernen entstanden gedacht werden können, wie in analoger Weise in der aromatischen Gruppe durch Combination mehrerer Benzolkerne complicirte Gebilde bekannt sind. So entsprechen dem Diphenyl und Dinaphtyl der aromatischen Gruppe die Dipyridile und Dichinoline, wie dem Naphtalin das Chinolin, dem Phenanthren das sogenannte Phenanthrolin, dem Anthracen das Acridin entspricht. Als noch complicirtere Verbindung kann man das schon erwähnte Antrachinolin auffassen, welches dem Alizarinblau zu Grunde liegt.

Das Morphin und auch wohl das Codeïn, welches letztere nach der Synthese von Grimaux wohl unzweifelhaft als Monomethylaether des Morphins aufgefasst werden muss, geben bei der Destillation mit Aetzkali Pyridin, und hierdurch wird die Annahme wahrscheinlich gemacht, dass das Morphin einen Pyridinkern enthält; dafür spricht auch der Umstand, dass schon ein anderes Opiumalkaloid, das Narcotin, als Pyridinderivat charakterisirt wurde. W. Königs sprach die Vermutung aus, dass vielleicht das Anthrachinolin dasjenige Pyridinderivat sei, von welchem man das Morphin abzuleiten habe. In der That erhielten von Gerichten und Schrötter[1]) durch Destillation des Morphins mit Zinkstaub neben Pyrrol, Aminbasen und Pyridin, als Endprodukt Phenanthren und eine stickstoffhaltige Base, welche wahrscheinlich als Phenanthren-Chinolin aufzufassen ist.

Durch Oxydation von Nicotin $C^{10}H^{14}N^2$ mit einer alkoholischen Lösung von rotem Blutlaugensalz erhielten

1) Annal. d. Chem. u. Phys. 210. 397.

Cahours und Etard[1]) eine Base von der Zusammensetzung des Dipyridins $C^{10}H^{10}N^2$. Dieses Dipyridin ist isomer mit einer als $\gamma$-Dipyridil bezeichneten Base, welche durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine hydrirte secundäre Base, das Isonicotin, liefert. Beide Körper geben bei der Oxydation isomere Pyridinmonocarbonsäuren. Die Aehnlichkeit des Verhaltens von Nicotin und Weidels Isonicotin[2]) darf wohl zu dem Schluss führen, dass das Nicotin als Derivat eines Dipyridins aufzufassen ist.

Auch die China-Alkaloide scheinen sich von einem Dichinolin abzuleiten und zwar, wie aus den Untersuchungen von Wieschnegradsky, Königs und Anderen hervorgeht, von einem Dichinolin, welches eine Hydroxyl-, resp. eine Methoxylgruppe trägt, und in dem der eine Chinolinkern ähnlich wie im Tetrahydrochinolin hydrogenisirt ist und ausserdem noch eine Methylgruppe enthält.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass das Dichinolin wegen seiner nahen Beziehung zu den Alkaloiden ein besonderes Interesse beansprucht. Ich habe daher unternommen, diesen Körper einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, besonders da unsere bisherigen Kenntnisse über ihn nur äusserst unvollkommen sind.

Wenn man sich zunächst die Aufgabe stellt, eine derartige Verbindung zu gewinnen, so kommt man naturgemäss auf den Gedanken, denselben Weg einzuschlagen, der auch zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe geführt hat.

Wie durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Halogenderivate des Benzols Verkettung des Benzolringes eintritt, so erhielt Anderson[3]) durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin eine bei 108° schmelzende Base, für

1) Compt. rend. 90. 275.
2) Wiener Monatsheft. 1882. 867.
3) Annal. d. Chem. u. Phys. 154. 274.

welche er die Zusammensetzung eines Dipyridins $C^{10}H^{10}N^2$ ermittelte. Weidel und Buno, die diese Reaktion von neuem studierten, zeigten, dass der so erhaltene Körper den Charakter einer tertiären Diaminbase besitzt und dass demselben nicht die Formel $C^{10}H^{10}N^2$, sondern $C^{10}H^8N^2$ zukomme. Die Base addirt zwei Moleküle Jodmethyl und liefert anderseits bei der Oxydation eine Pyridinmonocarbonsäure — Resultate, welche die Annahme wahrscheinlich machen, dass das Dipyridin aus zwei Molekülen Pyridin entstanden ist und zwar in der Art, dass aus je einem Molekül desselben ein Wasserstoffatom eliminirt wurde und die so frei gewordenen Valenzen sich gegenseitig sättigten. — Die Art der Bindung von zwei Molekülen Pyridin kann an verschiedenen Stellen eintreten und lässt sich die Möglichkeit einer Anzahl isomerer Körper voraussehen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt nach Weidel[1]) auch das Chinolin, welches unter denselben Bedingungen eine Base von der Zusammensetzung eines Dichinolins liefert. Dasselbe unterscheidet sich von dem Dichinolylin, welches ich — wie später beschrieben wird — bekam, durch mehrere Eigenschaften, die ich in der folgenden Tabelle zur besseren Uebersicht zusammenstelle:

| α-Dichinolylin | β-Dichinolylin | Dichinolylin aus Benzidin [2]) | |
|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt: 175° | 192° | 175° | 178° |
| Die Salze werden durch Wasser zerlegt | | Die Salze werden durch Wasser nicht zerlegt | |
| Krystallform: monosymmetrisch | | | |
| liefern ein Monoaethylat | | liefern ein Diaethylat | |

1) Wiener Monatsh. 1882. 491.
2) Berl. Ber. 1881. 1287.

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Dichinolylinen sind noch folgende bekannt:

Beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid erhielten Jopp und Graham[1]) einen unter dem Namen β-Dichinolylin bezeichneten Körper. Der Verlauf dieser Reaktion, in welcher zwei Moleküle Chinolin unter Abgabe von je zwei Atomen Wasserstoff zur Bildung eines Dichinolylins zusammentreten, kann vielleicht der Reaktion von A. W. Hofmann angereiht werden, welche zur Condensation des Methenyl-Amidophenylmercaptans mittelst des Säurechlorids geführt hat.

Durch trockene Destillation von Cinchoninsäure[2]) mit Kalk bilden sich auch geringe Mengen β-Dichinolylin.

Aehnlich wie Benzol und Naphtalin, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Diphenyl resp. Dinaphtyl bilden, so gibt unter denselben Bedingungen Chinolin ein Dichinolylin, welches mit dem β-Dichinolylin identisch ist.[3])

Durch Anwendung der Skraup'schen Reaktion erhielt O. W. Fischer,[4]) vom Benzidin ausgehend, ein Dichinolylin von folgender Constitution:

Bei allen diesen Methoden ist die Ausbeute an Dichinolylin eine äusserst geringe und steht in keinem Verhältnisse zum angewandten Ausgangsmaterial.

Wie ich im experimentellen Teil dieser Arbeit zeigen werde, ist es mir gelungen, eine neue Darstellungsmethode

1) Berl. Ber. 1879. 273.
2) Königs Berl. Ber. 1879. 273.
3) Berl. Ber. XVII, 1965.
4) Wiener Monatsh. 1884. 419 und Berl. Ber. XVII, 1817.

des Dichinolylins aufzufinden, welche darin besteht, dass man die Sulfosäure des Chinolins für sich trocken destillirt, wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure eine dinaphtylanaloge Verkettung der Chinolinkerne stattfindet.

Nähere Betrachtung führte zu der Ansicht, welche unabhängig von einander von Wischnegradsky[1]) und Königs[2]) ausgesprochen wurde, die Alkaloide seien als Pyridinderivate aufzufassen, welche noch Wasserstoff addirt enthalten.

Die Kenntniss der Reduktionsprodukte des Pyridins und Chinolins verdankt man hauptsächlich den Untersuchungen von W. Königs. Dieser erhielt durch Reduktion von Pyridin mit Zinn und Salzsäure das Piperidin, ein sechsfach hydrirtes Pyridin.

Das Chinolin und seine Derivate zeigen je nach der Wahl des Reduktionsmittels ein verschiedenes Verhalten. Bei Anwendung von Natriumamalgam, Zink und Essigsäure, Zinkstaub geht das Chinolin zum grossen Teil in ein amorphes Reduktionsprodukt ($C^9H^9N$) über, welches vielleicht als hydrirtes Dichinolin aufzufassen ist. Reducirt man dagegen mit Zinn und Salzsäure, so erfolgt Addition von vier Wasserstoffatomen und es bildet sich eine secundäre Base, das Tetrahydrochinolin.

Beim Acridin liegt ein ähnliches Verhalten vor. — Graebe und Caro beobachteten bei der Reduktion des Acridins mit Natriumamalgam sowie mit Jodwasserstoffsäure das Auftreten zweier Reduktionsprodukte.

Von den zwei bekannten Dipyridilen geht nur das eine, wie schon oben erwähnt wurde, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in eine secundäre Base unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasserstoff über.

1) Krakau, Berl. Ber. XIII. 2310.
2) Berl. Ber. XIV, 98 und Studien über die Alkaloide.

Reduktionsversuche mit Dichinolylin wurden meines Wissens bis jetzt noch nicht ausgeführt. Ich habe mehrere Versuche mit verschiedenartigen Reduktionsmitteln angegestellt, die aber leider negativen Erfolg hatten. Doch scheinen hier auch, wie beim Chinolin, zwei verschiedene Produkte zu entstehen.

Da ich nun in der Lage war, über ein Dichinolylin in grosser Menge zu verfügen, so dürfte die nachfolgende Arbeit immerhin ein weiterer Beitrag sein für die allgemeine Kenntniss der Alkaloide.

Berechtigen uns doch die neueren Arbeiten über die Alkaloide zu der Annahme, auch die Synthese der natürlichen Pflanzenbasen wie Chinin, Morphin in absehbarer Zeit zu erreichen, wie es gelungen ist, die anscheinend so complicirten Pflanzenfarbbasen wie Indigo, Alizarin künstlich darzustellen.

## Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial wurde die von Lubavin 1869 dargestellte Chinolinsulfosäure benützt. Dieselbe wurde nach der von O. Fischer und Bedall modificirten Methode dargestellt.

Erhitzt man Chinolin mit der siebenfachen Menge rauchender Schwefelsäure im Oelbade fünf bis sechs Stunden auf 110°, so ist die Reaktion beendet, was sich daran erkennen lässt, dass eine herausgenommene Probe des Gemenges auf Zusatz von Alkali kein Chinolin mehr abscheidet. Das Säuregemisch wird mit der vier- bis fünffachen Menge destillirten Wassers versetzt, worauf sich die freie Sulfosäure nach kurzer Zeit in kleinen Kryställchen abscheidet. Die von der Mutterlauge abfiltrirte Krystallmasse wird zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht die Ortho-Chinolinsulfosäure. Eigenschaften und weitere Umwandlungen dieses Körpers sind eingehend von O. Fischer[1]) studirt worden.

Erhitzt man die freie Sulfosäure, so tritt, unter Verkohlung der Substanz und starker Entwicklung von schwefliger Säure, Zersetzung ein, und es bildet sich nebenbei ein öliges Destillat, welches rasch krystallinisch erstarrt. Der Körper schmilzt bei 192°, besitzt schwache basische Eigen-

1) Fischer und Bedall. Berl. Ber. 1881. 1366.

schaften und zeigt manche Aehnlichkeiten mit dem Dichinolylin, welches Königs[3]) bei der Destillation von cinchoninsaurem Kalk erhielt.

Zur Darstellung dieser Base wurde folgendermassen gearbeitet: 30 bis 40 gr scharfgetrockneter Ortho-Chinolinsulfosäure wurde aus geräumigen Retorten destillirt. Man erhitzt zweckmässig anfangs langsam, um allzu starkes Aufschäumen zu verhindern. Es entweichen alsbald Ströme von Schwefeldioxyd, dann geht neben Chinolin ein rotgefärbtes Oel über, das im Halse der Retorte bald erstarrt. Zum Schluss erhitzt man sehr stark, um alles Destillirbare überzutreiben.

Um möglichst wenig Verluste zu erleiden, wurden die Retortenhälse zerschlagen und direkt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, worin die destillirten Bestandteile sich völlig auflösen. Die heissfiltrirte Lösung wurde der Krystallisation überlassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der tief rotgefärbten Brühe das schwerlösliche schwefelsaure Salz des Dichinolylins in Form von meist concentrisch gruppirten gelb gefärbten Nädelchen ab, während das schwefelsaure Chinolin in Lösung bleibt.

Die Krystallmasse wurde von der Mutterlauge abgesaugt, in heissem Wasser suspendirt, wodurch schon Zerlegung des Salzes erfolgt und mit einem Ueberschuss von Alkali versetzt. Die Base scheidet sich dann als schwachgelb gefärbtes Pulver ab. Die ganze Masse wird nun in einen geräumigen Kolben gegossen und mit einem Dampfstrom behandelt, um etwa beigemengtes Chinolin zu entfernen.

Nach tüchtigem Auswaschen wird das Pulver scharf getrocknet, in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die Benzollösung besitzt in Folge einer Verunreinigung eine

3) Berl. Ber. 1879, 273.

starke grüne Fluorescenz und scheidet nun beim Erkalten die Base in gelbgefärbten Blättchen ab.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Tierkohle wird sie vollkommen rein erhalten und bildet so prächtige, seidenglänzende Blättchen oder Tafeln.

Die Base ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Benzol, Aether und Alkohol, leichter in Chloroform; reichlicher wird sie von letzteren Lösungsmitteln in der Wärme aufgenommen.

Die kaltgesättigte ätherische Lösung hinterlässt beim langsamen Verdunsten vollkommen farblose und wohlausgebildete Krystalle.

Herr Dr. Grünling hatte die Güte, den Körper in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen und teilt darüber folgendes mit:

„Krystallsystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 2{,}9813 : 1 : 7{,}2071$$

$$\beta = 82^0\,42'$$

Beobachtete Formen

$$c = (001)\,(oP),\ a = (100)\ \infty\ \breve{P}\ \infty$$

$$d = (\bar{1}01) + \breve{P}\ \infty,\ m = (110)\ \infty\ P$$

Die von mir nach dem Umkrystallisiren aus Aether erhaltenen Krystalle sind dünne nach der Richtung der Symmetrieaxe gestreckte Nädelchen, welche meistens c und a in ungefähr gleichmässiger Entwicklung zeigen, zuweilen aber auch nach c oder a dünn tafelförmig ausgebildet sind. Einige grössere Krystalle, welche zur Untersuchung vorlagen, zeigen eine ähnliche Ausbildung, entweder gleich gross a und d mit fast ganz verschwindendem c; oder aber sie zeigen complizirtere Flächen, welche, da sie nicht genau messbar sind, sich als x (302), $-\frac{3}{2}\breve{P}\ \infty$, y $(\bar{9}02) + \frac{9}{2}\breve{P}\ \infty$ und z $(15-2\,0)\ \infty\ \breve{P}\ ^{15}/_2$ deuten lassen. Die Feststellung dieser,

sowie zweier unmessbarer Pyramidenflächen muss besserem Material überlassen werden

Die den oben gegebenen Elementen zu Grunde liegenden nachfolgenden Werthe wurden an einem kleinen aber scharf reflektirenden Kryställchen der ersten Art erhalten.

| | | | Gemessen | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| *m : m | = (110) : $1\bar{1}0$ | = | 37° 22* | — |
| *m : c | = 110 : 001 | = | 87° 40* | — |
| * a : d | = $\bar{1}00$ : $\bar{1}01$ | = | 23° 25* | — |
| a : m | = 100 : 110 | = | 71° 19 | 71°19′ |
| d : m | = $\bar{1}01$ : $\bar{1}00$ | = | 72° 55 | 72°54′ |
| c : a | = 001 : 100 | = | 82° 44 | 82°42′ |
| c : d | = 001 : $\bar{1}01$ | = | 73° 47 | 73°53′ |
| a : y | = $\bar{1}00$ : ($\bar{9}02$) | = | 5° 17cc | 5°16′ |
| d : y | = $\bar{1}01$ : $\bar{9}02$ | = | 17° 56cc | 18° 9′ |
| a : x | = 100 : 302 | = | 14° 3cc | 14°48′ |
| a : z | = 100 : (15.2.0 | = | 21° 34cc | 21°31′ |

Spaltbarkeit nach C (001) oP, farblos oder gelb. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auf C (001) mit cc 12° Neigung nach vorn der Austritt zweier Axen bemerklich. Doppelberechnung sehr stark.

Von diesem Körper wurden bereits früher von Dr. H. Weidel aus Alkohol erhaltene Krystalle Herrn v. Lang zur Krystallographischen Untersuchung übergeben, woran nur 2 approximative Winkelmessungen nämlich a : d (obiger Aufstellung) = 23°cc und a : c = 84°33cc ausgeführt wurden. Es ist aber ersichtlich, dass diese Substanz mit der oben gemessenen identisch ist.“

Der Schmelzpunkt des β-Dichinolylins wurde in Uebereinstimmung mit Weidel bei 192—193° gefunden.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0,2592 gr Substanz gaben 0,8014 gr $CO^2$ und 0,1095 gr $H^2O$.

0,3162 gr Substanz gaben 31,5 ccm N.

| Berechnet für $C^{18}H^{12}N^2$ | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 84,37% | 84,32% | — |
| H = 4,69% | 4,66% | — |
| N = 10,94% | — | 11,02% |

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt dass β-Dichinolylin in schönen irisirenden Blättchen. Die Base löst sich in verdünnter Säure, gibt schön krystallisirende Salze und besitzt bedeutend schwächere Basisität als Chinolin; ihre Salze erleiden bereits beim Verdünnen mit Wasser Zersetzung.

Versetzt man eine warme Benzol-Lösung von β-Dichinolylin mit Pikrinsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Picrat dieser Säure aus, welches unter dem Mikroskop betrachtet radial gruppierte Nädelchen bildet.

Das Chromsäuresalz ist in heissem Wasser sowie in verdünnter Schwefelsäure nahezu unlöslich. Concentrirtere Säure bringt Zersetzungen hervor.

Die Ausbeute ist eine ziemlich befriedigende, es wurden aus einem Kilogramm Orthochinolinsulfosäure stark 100 gr reiner Base gewonnen.

Interessant besonders ist der Nachweis, dass bei der Oxydation des β-Dichinolylins weder Cinchoninsäure, noch Ortho-Chinolincarbonsäure, sondern die siebente nach den heutigen Anschauungen mögliche Chinolincarbonsäure erhalten wird. Sowohl bei der Destillation der Orthosulfosäure als auch der Cinchoninsäure tritt also Umlagerung ein.

Dasselbe β-Dichinolylin entsteht ferner in kleinen Mengen neben viel Chinolin bei der trockenen Destillation der Meta-

und Para-Chinolinsulfosäure. Es scheint daher eine besonders beständige Atomgruppirung zu sein, wofür auch das ganze Verhalten dieses Körpers spricht.

Schwefelsaures β-Dichinolylin. Wie schon erwähnt, krystallisirt dieses schwer lösliche Salz in concentrisch gruppirten Nädelchen. Die Verbindung wird in verdünntem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, langen, seideglänzenden Nadeln. Der Krystallbrei wurde mit der Pumpe abgesaugt, zum völligen Trocknen auf porösen Thonplatten ausgebreitet und unter die Luftpumpe gebracht.

Das schwefelsaure Salz ist im reinen Zustande sehr beständig, doch färbt es sich etwas gelb beim längeren Stehen an der Luft. Intensiver erfolgt die Färbung beim Erwärmen.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf eine Verbindung von 1 Molekül Base mit einem Molekül Schwefelsäure stimmen:

| Berechnet für $C^{18}H^{12}N^2 + H^2SO^4$: | Gefunden: |
|---|---|
| S = 9,03% | S = 8,95% |

Salzsaures Salz. Kocht man das β-Dichinolylin mit schwach verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz in harten, sternförmig gruppirten kleinen Prismen aus. Auch dieses Salz wird schon durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Dieses bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz ergab folgende Daten, welche auf eine Verbindung von einem Molekül der Base mit einem Molekül der Säure stimmen.

| Berechnet für $C^{18}H^{12}N^2 + HCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 12,13% | 12,05% |

Platinsalz. Bringt man zu einer heissen Lösung von β-Dichinolylin in verdünnter Salzsäure Platinchlorid, so

scheidet sich das Platindoppelsalz als schwer löslicher, gelbgefärbter Niederschlag von körniger Struktur ab. Das Salz ist in warmem Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure kaum löslich.

Das Platindoppelsalz hat der Analyse nach folgende Zusammensetzung:

| Berechnet für $(C^{18}H^{12}N^2HCl)^2PtCl^4$: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 29,53% | Pt = 29,70% |

## Einwirkung von Jodaethyl.

$\beta$-Dichinolylin wird von Jodaethyl und absolutem Alkohol ziemlich leicht in der Wärme aufgenommen. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung bleibt es ganz unverändert. Auch längeres Kochen bewirkt kaum eine Einwirkung.

Erhitzt man dagegen die Base mit einem Ueberschuss von Jodaethyl und Alkohol im Rohr einige Stunden auf etwa 90 bis 100°, so ist nach dem Erkalten das Rohr mit prächtigen, centimeterlangen, rubinrotgefärbten Krystallen erfüllt, welche das Hauptprodukt der Reaktion bilden.

Nebenbei entstehen in sehr geringer Menge moosgrün gefärbte, weiche Nädelchen, welche die rote Krystallmasse durchkreuzen.

Der Rohrinhalt wird von überschüssigem Aethyljodid und Alkohol befreit und mit heissem Choroform behandelt, worin sich der grüne Körper auflöst.

Die Analyse zeigt, dass die Base nur ein Molekül Jodaethyl addirt hat:

| Berechnet für $C^{18}H^{12}N^2.C^2H^5J$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C = 58,39% | 58,18% | — |
| H = 4,13% | 4,06% | — |
| N = 6,80% | — | 6,92% |
| J = | | |

Die Eigenschaften des Körpers weichen von den analogen Substanzen der Chinolinreihe vollständig ab.

Das Jodaethyladditionsprodukt wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt, indem die ursprüngliche Base zurückgebildet wird.

Unlöslich ist es in Wasser und erfährt durch dieses dieselbe Zersetzung, welche Alkohol hervorbringt.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, ein zweifach aethylirtes Produkt zu bekommen. Trotz Anwendung eines Ueberschusses an Jodaethyl, oder Abänderung des Versuches wurde immer dasselbe Reaktionsprodukt erhalten.

## Einwirkung von Brom.

Das $\beta$-Dichinolylin ist ein sehr widerstandsfähiger Körper und wird von Brom ausserordentlich schwer angegriffen; es ist mir trotz der verschiedensten Versuche nicht gelungen, ein Substitutionsprodukt im reinem Zustande darzustellen. Hingegen bildet sich mit Leichtigkeit ein beständiges Additionsprodukt. Das Verhalten des $\beta$-Dichinolylins, mit Brom beständige Additionsverbindungen zu bilden, erinnert an viele Körper der Chinolin- und Pyridin-Reihe.

Löst man $\beta$-Dichinolylin in der Kälte in Chloroform und setzt in Chloroform gelöstes Brom hinzu, so scheidet dieses Reagens sofort einen roten, krystallinischen Niederschlag ab, der auf Zusatz von kohlensaurem Natron in schwach gelblich gefärbte Nädelchen, welche bei 192° schmelzen, verwandelt wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt die alkalische Lösung. Zusatz von schwefliger Säure bewirkt Entfärbung unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Dichinolylin. Es erhellt daraus, dass sich durch die Einwirkung des Broms ein Additionsprodukt gebildet hatte.

Der rote krystallinische Niederschlag wird auf dem Filter mit Chloroform gewaschen, wodurch die rote Farbe desselben in ein prachtvolles Tiefrot übergeht.

Das zuerst auf porösen Thonplatten und dann im Vacuum über Aetzkali getrocknete Bromdichinolylin gab bei der Analyse Zahlen, die nahezu auf ein Tetrabromadditionsprodukt stimmen.

| Berechnet für $C^{18}H^{12}N^2+{}_4Br$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 37,50% | 37,34% | |
| H = 2,08% | 2,60% | |
| Br = 55,55% | — | 55,71% |

Schliesst man $\beta$-Dichinolylin mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und einem Ueberschuss von Brom im Rohr ein und erhitzt etwa 8 bis 10 Stunden auf 150—160°, so findet sich beim Erkalten neben krystallinischen roten Blättchen, welche dasselbe Additionsprodukt bilden, eine braune stark nach Brom riechende, feste strahlige Masse abgeschieden. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden.

Die Masse wurde pulverisirt, zuerst mit kohlensaurem Natron, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es hinterbleibt ein rötlicher Körper von wenig ausgeprägter krystallinischer Struktur. Beim Erhitzen schmilzt er unter Zersetzung und gleichzeitiger Entwicklung von Brom. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird er gar nicht aufgenommen. Eisessig oder concentrirte Salzsäure lösen ihn teilweise auf und scheiden ihn beim Erkalten in schwach gelbgefärbten Flocken ab. Die Analysen ergeben Zahlen, welche in der Mitte zwischen einem Mono- resp. Disubstitutions-Produkt liegen.

### Einwirkung von Schwefelsäure.

Das $\beta$-Dichinolylin liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine Dichinolylindisulfosäure. Zur Gewinnung dieser Säure erhitzt man die Base mit der 10 bis 15 fachen Menge rauchender Schwefelsäure im Oelbade bei

180°, so lange bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Natronlauge auflöst.

Die Reaktion verläuft rascher, wenn man statt Vitriolöl ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit etwa dem dritten Teil Schwefelsäureanhydrit anwendet. In diesem Falle wird die Operation in geschlossener Röhre vorgenommen.

Da die Säure in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde die Abscheidung derselben in folgender Weise bewerkstelligt.

Der syrupartige, braune Röhreninhalt wurde in warmes Wasser gegossen und mit Aetzbaryt in kleinem Ueberschuss versetzt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und der überschüssige Baryt durch Einleiten eines Kohlensäurestromes entfernt. Die heiss abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten feine gruppirte Nädelchen von dichinolylindisulfosaurem Baryum aus.

Das Barytsalz sowie die freie Säure sind im reinen Zustande schwer zu erhalten. Reiner und zur Analyse besser anwendbar ist das Kalisalz. Man gewinnt dasselbe durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Kali. Beim Einengen der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Lösung scheidet es sich in krystallinischen Aggregaten aus. Die getrocknete krystallinische Masse wird aus 50 procentigem heissem Weingeist umkrystallisirt. Nach dem Erkalten bekommt man das Kalisalz in schönen, weissen, glänzenden, prismatischen Nadeln.

Die Analyse ergab Zahlen, die für das Kalisalz einer Dichinolylindisulfosäure stimmen:

| Berechnet für $C^{18}H^{10}N^2(SO^3K)^2$. | Gefunden: |
|---|---|
| S = 13,00% | 13,12% |

Das Kalisalz enthält im lufttrockenen Zustande drei Moleküle Krystallwasser, welche es über Chlorcalcium nicht

verliert. Dieselben lassen sich erst durch längeres Erhitzen bei 150—155° vollständig austreiben.

| Berechnet für $C^{18}H^{10}N^2(SO^3K)^2+3H^2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| 9,89 % $H_2O$ | 9,95 |

Die Dichinolylinsulfosäure löst sich sehr leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser und wird aus der concentrirten Lösung durch Alkohol und Aether in gelblichen Flecken gefällt.

Von den Salzen der Dichinolylinsulfosäure sind die der Alkalimetalle leicht löslich, die der Schwermetalle unlöslich.

Das Natriumsalz, sowie das Ammoniumsalz sind dem Kaliumsalz sehr ähnlich.

Das Bleisalz ist sehr schwer löslich in Wasser; beim Zusatz von eisessigsaurem Blei entsteht sofort der Niederschlag; längeres Kochen bewirkt keine Veränderung.

### Verhalten gegen Reductionsmittel.

Es war von Interesse, $\beta$-Dichinolylin der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs zu unterwerfen, um auf diesem Wege zu einem Hydroderivate desselben zu gelangen.

$\beta$-Dichinolylin wurde in viel concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst und allmälig mit einem Ueberschuss von Zinn versetzt Nach vollständiger Auflösung des Zinns scheiden sich beim Erkalten weisse Flocken aus, die wahrscheinlich das Zinndoppelsalz der Hydrobase waren. Zur Abscheidung der freien Base wurde das abfiltrirte Doppelsalz in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt. Die erhaltene milchig trübe Lösung wurde mit Aether extrahirt Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen öligen farblosen Rückstand von äusserst bitterem Geschmack, welcher nach monatlangem Stehen nicht krystallisirte.

Derselbe löst sich leicht in verdünnter Säure auf und gibt mit Natriumnitrit einen gelben flockigen Niederschlag, der aller Wahrscheinlichkeit nach eine Nitrosoverbindung ist.

Um zu besseren Resultaten zu gelangen, wurde die Reduction mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor vorgenommen. Erwärmt man die Base mit letzteren Agentien im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 180°, so entsteht hauptsächlich ein braunes harziges Produkt. Die Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt, mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether tüchtig ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein krystallinischer farbloser Körper, welchem ein öliges Produkt beigemengt ist. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt er bei 74°.

In beiden Fällen ist die Menge der erhaltenen Substanz so gering, dass ich auf eine nähere Untersuchung verzichten musste.

## Oxydation des β-Dichinolylins.

Von allgemeiner Bedeutung zur Beurteilung der Natur und Constitution complicirter organischer Verbindungen sind die Umwandlungen der Substanzen, welche durch Oxydationsmittel hervorgerufen werden.

Wie sich so zahlreiche aromatische Verbindungen durch Oxydationsprozesse in Benzolcarbonsäuren, Benzoesäure, Phtalsäure etc. überführen lassen, so verdanken wir denselben Reaktionen im Wesentlichen auch manche wichtige Errungenschaften für diejenigen Körper, welche als Pyridin- und Chinolin-Derivate zu betrachten sind. Es gelang bisher, die meisten Alkaloide auf Pyridincarbonsäuren zurückzuführen.

So wie ferner bei den Benzolabkömmlingen gerade die Ueberführung in Carbonsäuren des Benzols so wichtige Anhaltspunkte für die sogenannte Stellungsfrage geliefert hat,

so sind zahlreiche Forscher bestrebt, das gleiche Resultat für die Alkaloid-Gruppe durch Zurückführung der Substanzen dieser Reihe auf Carbonsäuren des Pyridins zu erreichen. So wurde für die Chinolinsäure durch die Untersuchungen von v. Dorp, Skraup, Königs der Beweis geliefert, dass sie als Phtalsäure des Pyridins aufzufassen ist. Ferner wissen wir, dass in der Nicotinsäure die Carboxylgruppe die Meta-Stellung zum Stickstoff einnimmt.

Durch systematischen Abbau des Phenanthrolins — worin die Stellung der Stickstoffatome festgestellt war — welcher durch Oxydation bewerkstelligt wurde, ist eine Dipyridilcarbonsäure erhalten worden, welche beim Erhitzen mit Kalk in Dipyridil übergeführt wurde. Letztere Base liefert bei der Oxydation die Nicotinsäure.

In ähnlicher Weise wurde die Stellung der Carboxylgruppe in der Picolinsäure ermittelt.

Bei den der Alkaloidgruppe angehörenden Körpern ist sehr häufig auf den Verlauf der Oxydation das angewandte Oxydationsmittel von Einfluss. So entsteht z. B. bei der Oxydation der China-Alkaloide mit Chromsäure die Cinchoninsäure, während bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Pyridincarbonsäuren entstehen.

Es hat sich nun bei näher beschriebenen Oxydationsversuchen von $\beta$-Dichinolylin die auffallende Thatsache ergeben, dass nicht allein die Natur des Oxydationsmittels von Einfluss ist, sondern auch das Lösungmittel der oxydirenden Körper.

$\beta$-Dichinolylin liefert nämlich, wie ich bei der Oxydation mit Chromsäure gefunden, durchaus verschiedene Substanzen, wenn man einerseits in Eisessiglösung anderseits in schwefelsaurer Lösung operirt.

$\beta$-Dichinolylin wurde in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge in Eisessig gelöster Chromsäure, die man tropfenweise zugibt, längere Zeit gekocht.

Nach dem Zusatz des Oxydationsmittels wurde noch weiter erhitzt, so dass auf 5 gr der Base 20 bis 25 Stunden gekocht wird. Nach dem Erkalten wird die grüne Lösung in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag einer Säure aus, dem stets etwas unverändertes Ausgangsmaterial beigemengt ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, tüchtig mit Wasser ausgewaschen und mit kohlensaurem Natrium extrahirt. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der alkalischen Lösung einen weissen Niederschlag, der getrocknet und zur weiteren Reinigung mit Benzol gekocht wurde.

Es scheidet sich aus diesem Lösungsmittel ein Körper ab von sauren Eigenschaften, dem ich vorläufig den Namen Ana-Chinolincarbonsäure beilegen will. Derselbe krystallisirt in schönen, glänzenden, schwach gelbgefärbten, concentrisch gruppirten Prismen.

Die Säure ist in warmem Wasser wenig löslich. Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol lösen sie in der Kälte wenig auf, etwas mehr in der Wärme. Leicht löslich ist die Säure in Alkalien, sowie in verdünnten Säuren.

Die Säure schmilzt bei 255—257° und erstarrt wieder beim Abkühlen. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich teilweise in Kohlensäure und Chinolin. Vollständig tritt letztere Zersetzung ein beim Erhitzen mit Kalk- oder Baryt-Hydrat.

Die Säure besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung einer Chinolinmonocarbonsäure.

| Berechnet für $C^{10}H^7NO^2$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 69,36% | 69,29% | |
| H = 4,05% | 4,15% | |
| N = 8,09% | — | 8,16 |

Die neutrale ammoniakalische Lösung der Chinolincarbonsäure wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie gibt

mit Kupferacetat einen lichtgrünen amorphen Niederschlag, der auch beim Kochen nicht krystallinisch wird; mit basisch essigsaurem Blei oder Cadmiumchlorid amorphe, unlösliche Fällungen; mit Calciumchlorid einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und in seideglänzenden, langen, weissen Nadeln krystallisirt.

Die Säure bildet wie alle Chinolinmonocarbonsäuren mit Mineralsäuren Salze.

Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, stern- oder radien-artig vereinigt. Wasser zerlegt den grössten Teil der Verbindung in ihre Componenten. Verdünnte Salzsäure löst sie, ohne Zersetzung hervorzubringen, während concentrirte Säure sehr geringe Mengen aufnimmt.

Silbersalz. Zusatz von Silbernitrat fällt aus der neutralen ammoniakalischen Lösung der Ana-Chinolincarbonsäure einen schleimigen, weissen Niederschlag, der bei längerem Kochen sich dem krystallinischen Zustande nähert. Sorgfältig gewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wurden folgende Zahlen erhalten, welche für das Silbersalz einer Chinolinmonocarbonsäure sprechen:

| Gefunden: | Berechnet für $C^{10}H^6NO^2Ag$: |
|---|---|
| Ag = 38,30% | 38,56% |
| 38,24% | |

Platinsalz. In warmer verdünnter Salzsäure gelöste Chinolincarbonsäure scheidet auf Zusatz von Platinchlorid einen gelbgefärbten Niederschlag körniger Natur ab, der schwer löslich ist. Aus verdünnter warmer Lösung scheidet sich beim Erkalten das Platinsalz in mikroskopisch kreuzförmig vereinigten Kryställchen ab.

Das Platinsalz besitzt die Zusammensetzung:

$$(C^{10}H^7NO^2 \cdot HCl)^2 PtCl^4$$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 26,00% | 26,24% |

Erhitzt man die Ana-Chinolincarbonsäure mit dem 5—6 fachen Gewicht entwässertes Baryumhydroxyd in einer Retorte, so tritt der Chinolin-Geruch deutlich hervor und es destillirt ein schweres Oel über Letzteres hat sich als Chinolin erwiesen, was durch Ueberführung in das Platinsalz bestätigt wurde.

0,4622 gr Substanz hinterliessen beim Glühen:
0,1348 Pt.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 29,29% | 29,29% |

0,4102 gr Substanz, die bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, verlor 0,02115 gr Wasser.

| Berechnet für $(C^9H^7N.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $H^2O$ = 5,09% | 5,02% |

Die Säure ist demnach zweifellos eine Chinolinmonocarbonsäure.

| | Chinaldinsäure[1]) | β-Chinolincarbonsäure[2]) | Cinchoninsäure[3]) | O-Chinolin-Carbonsäure | M.-Chinolin-Carbonsäure | P.-Chinolin-Carbonsäure | Anachinolin-Carbonsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt | 156° | 275° | 253—254° | 186—187° | Uber 360° | 291—292° | 255—257° |
| Durch Silbernitrat entsteht | amorpher Niederschlag | kleine Säulen | krystallinischer Niederschlag | weiss, krystallinisch | weiss, feinpulverig | weiss, pulvrig | flockig |
| Mit Kupferacetat entsteht | blaugrüner Niederschlag | Grünlich blauer Niederschlag | dunkelblaue Blättchen; charakteristisch. | blaue Nädelchen | violette Krystalle | grünlich-blau | grünlich-blau |
| Färbung mit Eisen | — | — | | dunkelpurpurrot | | — | — |
| | | | | Sublimirt | Kobaltnitrat gibt grosse, rosagefärbte Prismen | | — |

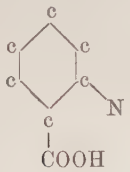
1) v. Miller, Berl. Ber. XVI. 2472.
2) Graebe & Caro, Berl. Ber. XIII. 100 uud Riedel, Berl. Ber. XVI. 1613.
3) Königs, Berl. Ber. XII. 97.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich ist, ist die neue Säure von den andern sechs bekannten Chinolincarbonsäuren verschieden.

Was die Stellung der Carboxylgruppe betrifft, so kann man wohl die Stellung $B^2$ annehmen.

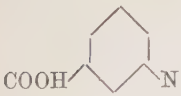
Wie Skraup[1]) in seinen „Synthetischen Versuchen in der Chinolinreihe“ angab, erfolgt die Schliessung des stickstoffhaltigen Ringes stets in der Orthostellung.

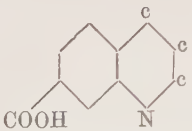
Die Ringbildung kann bei den Ortho- und Para-Nitroderivaten nur in einer Art erfolgen:



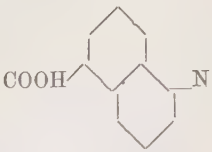
oder

Complicirter ist die Ringbildung bei der Meta-Reihe, bei welcher zwei Arten von Schliessung möglich sind:




oder




Es folgt hieraus, dass die Constitution der sogenannten Meta-Chinolincarbonsäure nicht bewiesen ist, und will ich

1) Wiener Monatsh. 25. 536.

vorläufig meine Säure als Anachinolincarbonsäure bezeichnen. Die Stellung kann entweder $B^2$ oder $B^4$ sein.

Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften der Anachinolincarbonsäure, so kann man zu der Ansicht geführt werden, der Carboxylgruppe die Stellung B zuzuschreiben. Dies ist annehmbar, wenn man die Abhängigkeit des Schmelzpunktes und der Löslichkeit von der Stellung der Carboxylgruppe im Benzolkern in Betracht zieht. Es hat sich nämlich gezeigt, dass mit der Zunahme der Entfernung des Letzteren vom Stickstoff der Schmelzpunkt successiv zunimmt, so wie umgekehrt die Löslichkeit in Wasser abnimmt.

Ist diese Voraussetzung richtig, so wäre die Anachinolincarbonsäure die eigentliche Meta-Säure $B^2$, während der von Skraup und Schlosser erhaltenen Metachinolinbenzcarbonsäure die Ana-Stellung $B^4$ zukäme.

Wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung angegeben wurde, verhält sich das $\beta$-Dichinolylen, wenn man dasselbe statt in Eisessiglösung der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung unterwirft, vollkommen verschieden, indem nämlich bei dieser Operation eine neue von der Anachinolincarbonsäure verschiedene Säure entsteht, welche, soweit man aus ihrer Zusammensetzung und den bisherigen Untersuchungen zu schliessen berechtigt ist, als eine Pyridilchinolincarbonsäure anzusehen ist.

$\beta$-Dichinolylin wurde in Schwefelsäure (concentrirter Schwefelsäure mit einem Gewichtsteil Wasser verdünnt) gelöst und tropfenweise mit einer concentrirten Chromsäurelösung versetzt. Die Oxydation geht langsam vor sich. Erwärmen unterstützt die Reaktion.

Nach dem Erkalten scheidet sich, neben etwas Chromsäuresalz der Base, ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper von brauner Farbe aus. Derselbe wurde von der grünen Flüssigkeit über Glaswolle abfiltrirt

und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Natrium behandelt.

Die alkalische Lösung wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Auflösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säure, bedeutend reiner wird. Nach tüchtigem Auswaschen wird der Körper in sehr verdünntem Alkohol gelöst und mit Kohle gekocht.

Nach einigem Stehen krystallisiren schöne, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die stark glänzen.

Bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, (wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren,) ergab die Substanz bei der Analyse Zahlen, die mit den für eine Pyridil-Chinolinmonecarbonsäure berechneten übereinstimmen.

| Berechnet für $C^{15} H^{10} N^2 O^2$: | | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C = | 72,00 | 71,74 | 71,87 | 71,63 | — |
| H = | 4,00 | 4,36 | 4,40 | 4,06 | — |
| N = | 11,2 | — | — | — | 11,39 |

Die Säure im Capillarrohr erhitzt schmilzt bei 271 bis 273° unter Bräunung und gibt unter Aufblähen Kohlensäure ab.

Sie ist in kaltem, sowie auch in warmem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender Flamme und hinterlässt eine glänzende, leicht verbrennliche Kohle. Erhitzt man die Säure mit überschüssigem Kalk, so bilden sich flüchtige Produkte von stechendem, brenzlichem Geruch.

Das neutrale Ammoniumsalz gibt folgende Reaktionen:

Kupferacetat erzeugt einen hellgrünen Niederschlag, der sich beim Kochen teilweise zersetzt.

Mit Magnesiumsulfat gekocht, scheidet sich nach dem Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop in Form von farblosen, radienförmig gruppirten Nädelchen erscheint.

Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Kälte eine Opalisirung, beim Erwärmen ein Niederschlag.

Cobaltlösung ruft einen rötlichbraunen Niederschlag hervor, der nach längerem Kochen sich in braune Blättchen verwandelt.

Silbersalz. Silberlösung scheidet in einer verdünnten Lösung vom neutralen Ammoniumsalz einen schwach gelblich gefärbten voluminösen Niederschlag aus. Derselbe ist in warmem Wasser so gut wie unlöslich, geht aber bei längerem Kochen in ein compaktes, krystallinisch aussehendes Aggregat über.

Dasselbe ist beim Trocknen sehr beständig und erleidet keine Färbung.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab Daten, die auf eine Monocarbonsäure des Chinolin-Pyridins hinweisen:

| Berechnet für $C^{15}H^9N^2O^2Ag$: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag = 30,25% | 30,62% |

Erhitzt man das Silbersalz für sich, so zersetzt es sich und es bilden sich brenzliche Dämpfe, die sich zu einem dicken Oel verdichten, welches rasch erstarrt.

Dieser Körper besitzt basische Eigenschaften, löst sich leicht in verdünnter Säure und bildet Salze, die durch Wasser nicht zerlegt werden.

Zur Darstellung dieser Base wird folgendermassen verfahren. Das Silbersalz wird in kleinen Portionen in Retorten destillirt. Im Retortenhalse sammelt sich das ölige Produkt. Letzteres wird isolirt durch Destillation mit Wasserdämpfen. Es verdichten sich im Kühler und in der Vorlage

schöne, farblose, glänzende Prismen, welchen ein farbloses Oel beigemengt ist.

Die übergetriebenen Bestandteile werden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es fällt sofort in geringer Menge ein fast unlösliches Platindoppelsalz aus, während das Platindoppelsalz der Hauptbase, welches etwas leichter löslich ist, in der Mutterlauge bleibt.

Dasselbe krystallisirt in rötlich gelben federartig gruppirten Nadeln und besitzt folgende Zusammensetzung:

$$(C^{14}H^{10}N^{2}\cdot HCl)^{2}PtCl^{4}$$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 23,67 | 23,60 % |

Das Platindoppelsalz wird in viel verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit wird eingeengt, mit Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten die freie Base, als weisse glänzende dicke Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 104°.

Die Analyse ergab Zahlen, die für ein Pyridyl-Chinolin stimmen.

| Berechnet für $C^{14}H^{10}N^{2}$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 81,55 % | 81,2 % |
| H = 4,85 % | 5,01 % |

Die Menge der entstandenen Base ist sehr gering und konnte ich demmnach diesen interessanten Körper wegen Mangel an Substanz nicht weiter untersuchen.

Die Thatsache, dass ein Körper von den Eigenschaften des Dichinolylins mit demselben Oxydationsmittel verschiedene Substanzen liefert, wenn man die Operation in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung vornimmt, ist beachtens-

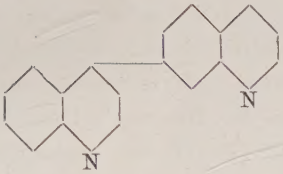
wert. In dem einen Falle wird ein ganzer Chinolinkern oxydirt und in Carboxyl verwandelt, im andern werden nur zwei Kohlenstoffatome aus dem Molekül des Dichinolylins abgespalten, indem die Oxydation im ersten Stadium wahrscheinlich zu einer unbeständigen Dicarbonsäure des Pyridylchinolins führt. Letztere spaltet dann eine Carboxylgruppe ab und so resultirt eine sehr interessante Substanz, die Pyridil-Chinolinmonocarbonsäure.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens bei der Oxydation dürfte in dem Umstand zu suchen sein, dass die Pyridilchinolincarbonsäure in Schwefelsäure schwer löslich ist. Ist dieselbe daher einmal gebildet, so entgeht sie der weiteren Oxydation, während sie sich in Eisessig leicht löst und daher weiter oxydirt werden kann.

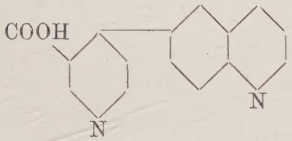
Nach dieser Erklärung geht überhaupt der Oxydationsprozess dieser Substanz in eigentümlicher Weise vor sich, es wird nämlich genau wie bei der Oxydation des Chinolins ein Benzolkern angegriffen und bleibt der Pyridinkern zunächst intact, bei weiterer Oxydation wird dann jedoch nicht, wie zu erwarten, der zweite Benzolkern oxydirt, sondern der durch die Carboxylgruppe, wie es scheint, mehr angreifbar gewordene Pyridinkern.

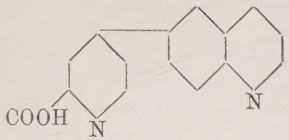
Durch die Bildung der Anachinolincarbonsäure ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Verknüpfung der beiden Chinolinreste nach einer Seite hin mit dem Benzolrest stattfindet. Aus der Bildung der Pyridil-Chinolincarbonsäure geht hervor, dass auf der anderen Seite des Moleküls der Pyridinkern verbunden ist. An welcher Stelle, ist noch fraglich.

Nehmen wir vorläufig an, diese Verknüpfungsstelle sei bei p, da ja aus der Cinchoninsäure dasselbe Dichinolylin entsteht, so bekommt man im folgenden Formelbild das $\beta$-Dichinolylin:

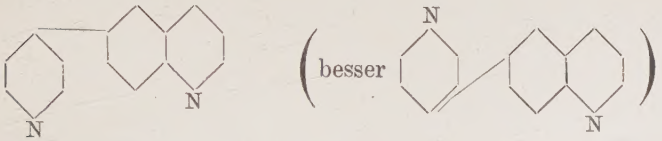



Die Pyridylcarbonsäure wäre dann folgendermassen constituirt; entweder:

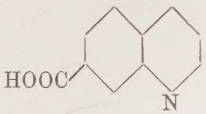
1) 


oder 2) 


Das Pyridylchinolin dem entsprechend:




Die Anachinolincarbonsäure würde die folgende Constitution besitzen:




Es wäre sehr interessant, zu versuchen, ob auch die natürlichen Alkaloide bei der Oxydation mit Chromsäure je nach dem Lösungsmittel ein dem $\beta$-Dichinolylin ähnliches Verhalten zeigen.

*

Die beschriebenen Versuche laden jedoch auch nach mancher anderen Seite hin zu weiteren Forschungen ein. Vor allem wird es von Interesse sein, andere Sulfosäuren in ihrem Verhalten bei der trockenen Destillation zu studieren, dann aber ist es auf Grund des eigentümlichen Verhaltens des Dichinolylins bei der Oxydation von Wichtigkeit, die analog constituirten Dinaphthyle zu untersuchen.